

JPAB

CLIPPEDIMAGE= JP363145241A

PAT-NO: JP363145241A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63145241 A

TITLE: ISOMERIZATION AND DEHYDROGENATION CATALYST FOR
DIMETHYLTETRALIN AND USE
THEREOF

PUBN-DATE: June 17, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SAITO, YASUKAZU

SUZUKI, MINORU

MAEDA, KAZUHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SUMIKIN CHEM CO LTD

SAITO YASUKAZU

COUNTRY

N/A

N/A

APPL-NO: JP61292792

APPL-DATE: December 8, 1986

INT-CL (IPC): C07C005/387; B01J029/10 ; B01J029/16 ; C07C015/24

US-CL-CURRENT: 502/74, 502/79 , 502/201

ABSTRACT:

PURPOSE: To carry out isomerization and dehydrogenation of dimethyltetralin in high selectivity and efficiency, suppressing side reactions, by using a catalyst produced by supporting a metal on a Y-type zeolite carrier using ion-exchange method or impregnation method and treating the product with an alkali.

CONSTITUTION: Metals, preferably one or more transition metals such as Ni, Co, Fe, Mn, Cu, etc., are supported on a Y-type zeolite by ion-exchange method or impregnation method and the product is treated with an alkali to obtain the objective catalyst. The catalyst may further contain supported Pt, Pd, etc. The objective isomer, especially 2,6-dimethyltetralin (DMT) having high industrial addition value as a raw material for polyesters can be produced in high yield, suppressing side reactions such as demethylation reaction, disproportionation reaction, etc., by isomerizing and dehydrogenation DMT in

the presence of the above catalyst. The DMT used as a raw material is preferably produced by hydrogenating a fraction containing dimethylnaphthalene (DMN) at a concentration below the thermodynamic equilibrium concentration.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-145241

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月17日

C 07 C 5/387

B 01 J 29/10

C 07 C 29/16

C 07 C 15/24

6692-4H

Z-6750-4G

Z-6750-4G

6692-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ジメチルテトラリンの異性化・脱水素触媒およびその使用方法

⑯ 特 願 昭61-292792

⑰ 出 願 昭61(1986)12月8日

⑱ 発 明 者 斎 藤 泰 和 東京都杉並区宮前3丁目9番15号

⑱ 発 明 者 鈴 木 實 東京都江戸川区南小岩5丁目18番15号

⑱ 発 明 者 前 田 和 彦 茨城県鹿島郡鹿島町大字光3番地 住金化工株式会社鹿島製造所内

⑲ 出 願 人 住金化工株式会社 東京都千代田区外神田2丁目16番2号

⑲ 出 願 人 斎 藤 泰 和 東京都杉並区宮前3丁目9番15号

⑳ 代 理 人 弁理士 押田 良久

明 細 書

1. 発明の名称

ジメチルテトラリンの異性化・脱水素触媒およびその使用方法

2. 特許請求の範囲

(1) Y型ゼオライトを担体としてイオン交換法または含浸法により金属を担持させ、アルカリ処理してなるジメチルテトラリンの異性化・脱水素触媒。

(2) 担持金属がニッケル、コバルト、鉄、マンガ、銅等の遷移金属の1種または2種以上である特許請求の範囲第1項記載の触媒。

(3) 白金、パラジウム等をさらに担持せしめてなる特許請求の範囲第1項および第2項記載の触媒。

(4) Y型ゼオライトを担体としてイオン交換法または含浸法により金属を担持させ、アルカリ処理した触媒の存在下、ジメチルテトラリンを異性化、脱水素せしめることを特徴とするジメチルテトラリンの異性化・脱水素方法。

(5) 目的とするジメチルナフタレンが熱力学的平衡濃度以下のジメチルナフタレン含有留分を水素化して得たジメチルテトラリンを使用することを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、ジメチルテトラリン(以下「DMT」という)の異性化・脱水素触媒およびその使用方法に関する。詳しくは1種または2種以上の遷移金属をイオン交換法、あるいは含浸法により担持せしめたY型ゼオライトをアルカリ処理して得られる触媒、あるいはさらに白金、パラジウム等を添加した触媒およびその触媒の存在下、2, 6-, 1, 6-, 1, 5-, 2, 7-および1, 8-ジメチルナフタレン(以下「DMN」という)よりなる異性体混合物を部分水素化して得たDMT異性体混合物を異性化、および脱水素することによりDMN異性体混合物中にある熱力学的平衡濃度以下の一種または二種以上の目的とする異性体を熱力学的平衡濃度まで高める方法に関する。

のである。

[従来の技術]

DMNには、10種類の異性体があり、この異性体のうち特に2, 6-DMNは、工業的付加価値が高い。

これは2, 6-DMNを酸化して得られる2, 6-ナフタレンジカルボン酸は、優れた特性を有するポリエステル原料となり、合成繊維、フィルムを製造することができるからである。

その他の異性体についても、2, 6-DMNと同様に酸化して得られるナフタレンジカルボン酸は、高分子合成原料になり得ると予想されており、種々研究が行われている。

以下2, 6-DMNの分離回収を主体にして説明する。

すなわち、石油またはコールタール系原料の蒸留等で得られるDMN含有留分から適当な方法、例えば、冷却晶析法、錯体形成法による分離あるいは吸着分離法等により2, 6-DMNを分離回収しているが、2, 6-DMNを分離回収したの

ち、残りのDMN異性体含有留分をさらに異性化し、目的とする2, 6-DMN回収量を増大させる方法は、2, 6-DMNの回収率が向上するので工業的にも必要不可欠なプロセスである。

従来よりこのDMN異性化反応については、数多くの研究がなされているが、いずれも固体酸触媒、例えばシリカアルミナ、H型モルデナイト、H-Y型ゼオライトおよびH型ZSM-5等が使用されている。しかしながら、これらの固体酸触媒を使用した場合、たとえスチーミング処理や貴金属添加等の処理を加えても、メチル基の分子内転位に基づく目的とする異性化反応のみならず、脱メチル反応や不均化反応等の副反応が併発し、多量の低沸炭化水素（メチルナフタレン、ナフタレン、アルキルベンゼン等の脱メチル、分解生成物）と共に、高沸点物（トリメチルナフタレン、テトラメチルナフタレン等のトランスメチル、不均化反応生成物）も少量生成し好ましくない。

このため、2, 6-DMNおよびその他の必要とされる異性体収率を高めるため、熱力学的平衡

濃度以下の目的とするDMN異性体含有留分を気相あるいは液相で固体酸触媒、例えば、H型ZSM-5と接触させて異性化する方法（特開昭60-38331号公報、特開昭60-104022号公報）や、上記原料を部分水素化し、DMT含有留分としたのち、固体酸触媒、例えばシリカアルミナと接触させて異性化する方法（特開昭48-96569号公報）等が提案されている。

しかし本発明者等の研究によれば、これらの固体酸触媒は、白金（以下「Pt」という）、パラジウム（以下「Pd」という）等の貴金属添加処理を加えても、異性化反応時目的とする異性化反応以外の副反応が起こり易く、異性化率が低いという欠点がある。

[解決しようとする問題点]

この発明は、前記熱力学的平衡濃度以下の目的とするDMN異性体の含有留分を部分水素化したDMT含有留分の異性化反応において、目的とする異性化反応以外の脱メチル反応や不均化反応等の副反応を抑制できると共に、異性化収率の高い

DMTの異性化・脱水素触媒およびその使用方法を提供するものである。

[発明の詳細]

すなわちこの発明は、

- (1) Y型ゼオライトを担体としてイオン交換法または含浸法により金属を担持させ、アルカリ処理してなるジメチルテトラリンの異性化・脱水素触媒。
 - (2) Y型ゼオライトを担体としてイオン交換法または含浸法により金属を担持させ、アルカリ処理した触媒の存在下、ジメチルテトラリンを異性化・脱水素せしめることを特徴とするジメチルテトラリンの異性化・脱水素方法。
- を要旨とするものである。

この発明の触媒は、イオン交換法あるいは含浸法によりY型ゼオライトに遷移金属を担持したのち、水酸化ナトリウム等でアルカリ処理して得たものをそのまま使用することもできるが、さらに水素気流中で還元処理し、再びアルカリ処理し、あるいは、さらにPtまたはPdを添加すること

によって調製する。

担持させる遷移金属としては、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、銅等が挙げられるが、ニッケルが好ましい。

アルカリ処理を2回行うことにより、ゼオライトの固体酸点が中和被害されるため、酸点による反応が抑制され、脱アルキル反応等の副反応が減少し、高い異性化、脱水素選択性を示す触媒となる。

この発明の触媒は、石油またはコールタールから蒸留等により濃縮したDMN含有留分、あるいはナフタレン、メチルナフタレンをメチル化して得られる合成DMN等から目的とするDMNを回収後、部分水素化して得たDMTの異性化、脱水素反応に使用することができる。

2, 6-DMNを目的とする場合は、上記原料中の2, 6-DMNを適当な方法で回収し、2, 6-体を熱力学的平衡濃度以下となし、部分水素化してDMT類としたものを使用する。

本反応は、固定床、流動床等の反応装置を使用

し、気相あるいは液相で実施できる。反応温度は、250～450℃、反応圧力0～30 kg/cm²、液空間速度0.1～100 h⁻¹の条件下、上記原料を水素、あるいは窒素、アルゴン等の不活性ガスや、メタン、ベンゼン等の炭化水素化合物と共に、反応に供することもできる。

また、異性化原料としては、DMT以外にエチル基、プロピル基を有するテトラリン、例えば、ジエチルテトラリン、ジイソプロピルテトラリン等も利用可能であると考えられる。

さらに、原料としてDMTを挙げたが、この発明の触媒は、異性化、脱水素反応のみでなく、優れた水素添加触媒でもあるため、反応を二段階となし、前段でDMNを水素添加してDMTとなし、後段でDMTを異性化、脱水素反応せしめることもできる。

以下の実施例においては、原料として2, 6-DMTを用いたが、異性化反応を検討するうえでは何ら問題ない。

【実施例】

実施例 1

ナトリウムY型ゼオライトを0.1 mol/lの硝酸ニッケル水溶液を用いてイオン交換したのち水に浸漬し、アルゴン雰囲気中で0.1 mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、pHを10.5に保持しながら1時間攪拌したのち濾過し、濾液のpHが7.5となるまで水洗し、空气中110℃で24時間乾燥した。これをさらに水素気流中、300℃で12時間還元したのち、上記と同様のアルカリ処理、乾燥を行い、触媒1を調製した。

この触媒1を内径4.2 mmのステンレス製反応管に50 mg充填し、水素気流中、400℃で1時間還元したのち、反応温度350℃、2, 6-DMTを0.5 g/hで水素150 ml/minと共に送入して反応せしめた。反応を開始して3時間後の反応生成物を採取し、ガスクロマトグラフィにより分析した。その結果を第1表に示す。

第1表に示すとおり、この発明の触媒1は、脱メチル反応によるメチルナフタレン等の低沸炭化

水素の選択率が約10%と低く、メチル基の分子内転位による異性化選択率が約90%と高く、反応生成DMNは、2, 7-, 1, 7-, 2, 6-, 1, 6-, 1, 5-DMNのみであって、生成組成は熱力学的平衡値に近く、優れた異性化活性を示している。

実施例 2

実施例1において調製した触媒1を、所定量のPdのアンモニウム錯体溶液に浸漬し、24時間放置したのち取り出し、室温で真空乾燥後300℃で1時間焼成を行い、0.1 wt%および0.5 wt% Pd担持ニッケルゼオライト触媒2および3を調製した。

この触媒2と3を反応温度300℃とした以外は、実施例1と同一条件で反応せしめた。その結果を第2表に示す。

第2表に示すとおり、Pdを担持せしめることによって、触媒1よりもさらに脱メチル反応によるメチルナフタレン等の低沸炭化水素の生成が減少し、異性化活性が高められていることが理解で

第 1 表

| 触媒名 | 反応温度 (°C) | 転化率 (%) | 生成各成分の選択率 (%) | | | | |
|------|--------------|------------|---------------|---------|---------|---------|---------|
| | | | メチルナフレン | 2,7-DMN | 1,7-DMN | 2,6-DMN | 1,5-DMN |
| 触媒 1 | 350 | 56.3 | 10.5 | 20.8 | 15.0 | 30.2 | 2.8 |

(注1) 上表中のメチルナフレンは、メチルナフタレン以下の分子量をもつ化合物を含む
(注2) 上表中の2,6-DMNは、原料DMTの水素化生成物

第 2 表

| 触媒名 | 反応温度 (°C) | 転化率 (%) | 生成各成分の選択率 (%) | | | | |
|------|--------------|------------|---------------|---------|---------|---------|---------|
| | | | メチルナフレン | 2,7-DMN | 1,7-DMN | 2,6-DMN | 1,5-DMN |
| 触媒 2 | 300 | 35.6 | 5.4 | 11.7 | 3.5 | 61.8 | 0.9 |
| 触媒 3 | 300 | 48.1 | 5.3 | 15.9 | 7.8 | 45.7 | 2.1 |

(注1) 上表中のメチルナフタレンは、メチルナフタレン以下の分子量をもつ化合物を含む
(注2) 上表中の2,6-DMNは、原料DMTの水素化生成物

第 3 表

| 触媒名 | 反応温度 (°C) | 転化率 (%) | 生成各成分の選択率 (%) | | | | |
|------|--------------|------------|---------------|---------|---------|---------|---------|
| | | | メチルナフレン | 2,7-DMN | 1,7-DMN | 2,6-DMN | 1,5-DMN |
| 触媒 4 | 350 | 95.3 | 64.3 | 7.2 | 7.6 | 6.5 | 7.2 |
| 触媒 5 | 350 | 91.0 | 45.8 | 12.8 | 11.9 | 11.7 | 11.6 |

(注1) 上表中のメチルナフタレンは、メチルナフタレン以下の分子量をもつ化合物を含む
(注2) 上表中の2,6-DMNは、原料DMTの水素化生成物

第 4 表

| 触媒名 | 反応温度 (°C) | 転化率 (%) | 生成各成分の選択率 (%) | | | | |
|------|--------------|------------|---------------|---------|---------|---------|---------|
| | | | メチルナフレン | 2,7-DMN | 1,7-DMN | 2,6-DMN | 1,5-DMN |
| 触媒 6 | 330 | 52.4 | 6.5 | 15.8 | 7.8 | 45.4 | 22.5 |
| | 350 | 76.2 | 5.8 | 18.9 | 12.2 | 34.8 | 25.4 |
| | 370 | 85.4 | 6.6 | 22.8 | 16.3 | 28.9 | 23.0 |
| | 390 | 90.6 | 7.2 | 24.2 | 18.1 | 25.7 | 21.7 |

(注1) 上表中のメチルナフタレンは、メチルナフタレン以下の分子量をもつ化合物を含む
(注2) 上表中の2,6-DMNは、原料DMTの水素化生成物

きる。
比較例

H Y 型ゼオライト (触媒化成物) 触媒 4 およびさらにこれに Pd を、実施例 2 と同様の操作によって 0.1 wt% 担持せしめた触媒 5 を用い、実施例 1 と同一条件で反応せしめた。その結果を第 3 表に示す。

第 3 表に示すとおり、H Y 型ゼオライトまたはこれに Pd を担持せしめた従来の触媒は、高い転化率を示しているが、副反応である脱メチル反応によるメチルナフタレン等の低沸炭化水素の生成が、本発明の触媒に比較して著しく多く、実用的な異性化触媒としての価値は低い。

実施例 3

実施例 2 と同様の操作により 1.5 wt% Pd 担持ニッケルゼオライト触媒 6 を調製し、反応温度を 330°C、350°C、370°C、390°C とした以外は、実施例 1 と同一条件で反応せしめた。その結果を第 4 表に示す。

第 4 表に示すとおり、この発明の触媒 6 は、反

応温度を上げて転化率を上昇せしめても、脱メチル反応によるメチルナフタレン等の低沸炭化水素の選択率が上昇せず、異性化活性が高レベルを維持している。

実施例 4

実施例 1 のイオン交換カチオンを、コバルトおよびマンガに変えた以外は同一条件で調製した触媒 7 および 8 を用い、実施例 1 と同様の操作により反応せしめた。その結果を第 5 表に示す。

第 5 表に示すとおり、ニッケルに変えてコバルト、マンガンを担持せしめた触媒 7、8 は、ニッケルを担持せしめた触媒 1 とほぼ同等の異性化活性を示している。

[発明の効果]

DMT の異性化、脱水素反応に固体酸触媒を用い、スチーミング処理や Pt、Pd 添加処理を行っても、脱メチル反応や分解反応等の副反応の併発を抑制することは困難であり、また触媒表面上への炭素質の沈積が多く、触媒寿命が短い。

これに対しこの発明の Pd 添加高分散還元ニッ

第 5 表

| 触媒名 | 反応温度 (℃) | 転化率 (%) | 生成各成分の選択率 (%) | | | | |
|-----|-------------|------------|---------------|---------|---------|---------|---------|
| | | | メチルナフレン | 2,7-DMN | 1,7-DMN | 2,6-DMN | 1,6-DMN |
| 触媒7 | 350 | 48.2 | 5.4 | 13.4 | 9.6 | 50.0 | 18.5 |
| 触媒8 | 350 | 25.3 | 8.8 | 8.5 | 3.7 | 67.2 | 9.2 |

(注1) 上表中のメチルナフタレンは、メチルナフタレン以下の分子量をもつ化合物を含む
(注2) 上表中の2, 6-DMNは、原料DMNの水素化生成物

ケル触媒は、ゼオライト特有の固体酸点が十分中和被毒されているため、脱メチル反応や分解反応等の副反応が抑制されると共に、ニッケルおよびPdが高分散状態で担体上に存在しているので、異性化、脱水素反応を効率的に行うことができ、異性化選択率を高く保持することができる等多くの効果を有する。しかも、この触媒を使用すれば、DMTの異性化、脱水素反応において、目的とするDMNを選択性良く、しかも副反応が少なく実施できる。

特許出願人 住金化工株式会社